

PATENT
037110.53238US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Olaf Boese et al

Serial No.: Not Yet Assigned

Filed : March 3, 2004

Title: METHOD FOR REMOVING ACID FROM AN APROTIC LIQUID

CLAIM OF CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority is hereby claimed based on the following foreign patent application:

Federal Republic of Germany
Application No. DE 101 43 171.6,
Filed September 4, 2001,

and it is respectfully requested that the instant application be accorded the benefit of the filing date of said foreign application pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119.

In support of this claim, a duly certified copy of said foreign application is submitted herewith.

Respectfully submitted,



J. D. Evans
Registration No. 26,269

March 3, 2004

Crowell & Moring LLP
1001 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20004-2595
(202) 624-2500

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 43 171.6
Anmeldetag: 04. September 2001
Anmelder/Inhaber: Solvay Fluor und Derivate GmbH,
Hannover/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Säureabtrennung
IPC: C 07 B, C 07 C, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Juli 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Agurks', is written over the text 'Im Auftrag'.

Agurks

Zusammenfassung

Säuren können aus aprotischen organischen Flüssigkeiten entfernt werden, wenn man diese Flüssigkeiten mit Polyalkylenimininen, aufgetragen auf einem Träger, kontaktiert. Besonders gut geeignet ist auf amorphem Siliciumdioxid aufgebracht Polyethylenimin. Beispielsweise kann man saure Bestandteile aus fluorierten Estern entfernen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus aprotischen organischen Flüssigkeiten mit Säurefängern, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säurefänger ein Polyalkylenimin aufgetragen auf einem Träger einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säurefänger Polyethylenimin verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen anorganischen oxidischen Träger einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliciumdioxid, vorzugsweise amorphes Siliciumdioxid als Träger einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Säuren aus aprotischen, fluorierten organischen Flüssigkeiten abtrennt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Säuren aus fluorierten Estern abtrennt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ausgewählt wird aus der Gruppe der fluorierten Carbonsäureester, Essigsäureester und Propionsäureester.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Elektrolytlösemittel reinigt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Elektrolyte reinigt, die Leitsalz und Elektrolytlösemittel enthalten.

Solvay Fluor und Derivate GmbH
30173 Hannover

Verfahren zur Säureabtrennung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren, das zur Abtrennung von Säure aus aprotischen organischen Flüssigkeiten geeignet ist.

Organische Flüssigkeiten, beispielsweise Lösungsmittel, können herstellungsbedingt oder aus anderen Gründen Säure enthalten. Kohlen- und Carbonsäureester können beispielsweise mit der freien Säure, HF oder HCl verunreinigt sein. Häufig ist aber eine weitgehende Säurefreiheit wünschenswert. Dies ist beispielsweise der Fall bei Lösungsmitteln, die in Elektrolyten von Batterien oder Kondensatoren verwendet werden sollen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entfernung von Säuregehalten in aprotischen organischen Lösungsmitteln anzugeben, bei welchem keine Kontamination des Lösungsmittels erfolgt und welches auch bei gegen alkalische hydrolyseempfindlichen Substanzen anwendbar ist.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus aprotischen, organischen Flüssigkeiten, die mit Säure verunreinigt sind, sieht vor, daß man als Säurefänger Polyalkylenimine, aufgebracht auf einem Träger einsetzt.

Brauchbar sind beispielsweise Polypropylenimine. Bevorzugt werden Polyethylenimine verwendet; anhand dieser bevorzugten Ausführungsform wird die Erfindung weiter erläutert.

Die Polyethylenimine sind bevorzugt auf einem oxidischen anorganischen Träger, insbesondere auf Siliciumdioxid, aufgebracht. Besonders bevorzugter Träger ist amorphes Siliciumdioxid, beispielsweise Silicagel.

Die Zusammensetzung von Polyethylenimin adsorbiert auf dem verwendeten Träger kann dazu verwendet werden, Säure aus aprotischen, organischen Flüssigkeiten abzutrennen. Dabei kann es sich um herstellungsbedingt oder aus anderen Quellen resultierende organische oder anorganische Säure handeln.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Flüssigkeiten herstellen, die einen sehr geringen Gehalt, z. B. kleiner als 50 ppm, an Säure aufweisen. Sehr gut verwendbar ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen säurefreien aprotischen organischen Flüssigkeiten, die in der Elektrotechnik beispielsweise als Elektrolytlösemittel eingesetzt werden sollen. Vorzugsweise handelt es sich um Ester der Kohlensäure, der Essigsäure oder der Propionsäure oder von halogenhaltigen C1-C4-Carbonsäuren. Insbesondere eignet es sich zur Anwendung auf durch mindestens 1 Fluoratom substituierte Ester der Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure. Dabei können diese Ester zusätzlich durch andere Substituenten wie Alkoxy- oder Fluoralkoxy-Gruppen substituiert sein. Besonders bevorzugt reinigt man durch mindestens 1 Fluoratom substituierte Dialkylcarbonate, Alkylen-carbonate, Essigsäureester, Propionsäureester und 2-Methoxy-tetrafluorpropionsäurealkylester. "Alk" ist vorzugsweise C1-C4.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch auf weitere Substanzklassen angewendet werden, beispielsweise auf Ether, Malonester und allgemein auf alkylenverbrückte Diester, besonders wenn es sich um durch mindestens 1 Fluoratom substituierte Verbindungen handelt.

Gut gereinigt werden können z. B. die fluorhaltigen Ether, die in der EP-A 0 807 986 beschrieben sind, die teilfluorierten Carbonate der EP-A 0 887 874, die Dioxolone der WO 01/38319, die fluorierten Alkylcarbonate der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung ... (101 13 902.4), die Difluormalonester der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung ... (100 37 627.4), und die, in der WO 00/38264 offenbarten, alkylenverbrückten Diester.

Im folgenden wird eine einfache Herstellungsmethode für die Träger mit darauf adsorbiertem Polyalkylenimin am Beispiel des Polyethylenimins angegeben. Der Träger (zweckmäßig ein poröses Material, vorzugsweise ein anorganisches oxidisches Material, insbesondere Siliciumdioxid) wird mit einer wäßrigen Lösung des Polyethylenimins kontaktiert. Wenn man dieses Art der Herstellung wählt, setzt man nur solche Polyethylenimine ein, bei denen während der Herstellung die Polymerisation abgebrochen wurde, bevor die Schwelle zur Wasserunlöslichkeit überschritten wurde. Entsprechende Polyethylenimine sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Marke Polymin®. der Träger, der dann absorbiertes Polyethylenimin enthält, wird getrocknet und ist zur Anwendung fertig. Fertige Zusammensetzungen, die Polyethylenimin auf SiO₂-Träger enthalten, sind auch von der Firma Aldrich erhältlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die wasserfreie Entfernung von Säuregehalten in aprotischen organischen Flüssigkeiten. Das Säureabtrennmittel kann durch Dekantieren oder Filtrieren einfach entfernt werden. Es kann über einen weiten Konzentrationsbereich der Säurenverunreinigung angewendet werden. Eine Kontamination der organischen Flüssigkeit, die beispielsweise ein Lösungsmittel darstellt, mit organischen Verbindungen findet nicht statt. Es ist anwendbar auch bei gegen alkalische hydrolyseempfindlichen Substanzen und eignet sich ganz besonders für die Anwendung im Bereich der Elektrolytlösemittel mit hoher Reinheit für Batterien, insbesondere

Lithiumionen-Batterien und Kondensatoren. Man kann dann die gereinigten Elektrolytlösemittel mit Leitsalzen, wie Lithium- oder Tetraalkylammoniumsalze von Anionen wie Hexafluorphosphat, Tetrafluorborat oder Trifluormethansulfonat versetzen und den Elektrolyten herstellen. Gewünschtenfalls kann man auch zunächst den Elektrolyten aus Leitsalz und Elektrolytlösemittel herstellen und diesen dann erfindungsgemäß zwecks Säureabtrennung behandeln. So lassen sich organische Säuren, HF und HCl abtrennen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Reinigung von 2-Methoxytetrafluorpropionsäuremethylester

2-Methoxytetrafluorpropionsäuremethylester (10 g; 190 g mol^{-1} ; 0,053 mol) mit einem Gehalt an freier Säure von 40 ppm wurde mit 1 g Polyethylenimin, absorbiert auf Silicagel (Firma Aldrich), 20 min. kontaktiert. Der Gehalt an freier Säure betrug anschließend 16 ppm.

Beispiel 2:

Reinigung von Trifluorethylmethylcarbonat

Trifluorethylmethylcarbonat (10 g; 158 g mol^{-1} ; 0,063 mol) mit einem Gehalt an freier Säure von 48 ppm wurde mit 1 g Polyethylenimin absorbiert auf Silicagel 20 min. kontaktiert. Der Gehalt an freier Säure betrug anschließend 26 ppm.

Beispiel 3:**Reinigung von Essigsäuretrifluorethylester**

Essigsäuretrifluorethylester (10 g; 142 g mol^{-1} ; 0,070 mol) mit einem Gehalt an freier Säure von 0,244 % (GC, Flächen-%) wurde mit 1 g Polyethylenimin absorbiert auf Silicagel 20 min. kontaktiert. Der Gehalt an freier Säure betrug anschließend 0,038 % (GC, Flächen-%).

Die in den Beispielen 1 bis 3 genannten Lösemittel konnten ohne weitere Reinigung als Elektrolytlösemittel für Lithium- oder Tetraalkylammoniumsalze für Lithiumionen-Batterien und Doppelschichtkondensatoren verwendet werden.